

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2000-514145
(P2000-514145A)

(43) 公表日 平成12年10月24日 (2000. 10. 24)

| (51) Int.Cl. | 識別記号 | F I | サーチコード (参考) |
|---------------|------|---------------|-------------|
| D 2 1 H 19/42 | | D 2 1 H 19/42 | |
| C 0 9 C 1/02 | | C 0 9 C 1/02 | |
| C 0 9 D 1/00 | | C 0 9 D 1/00 | |

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 17 頁)

| | | | |
|---------------|--------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平10-521844 | (71) 出願人 | エス ディ ウォレン サーヴィシーズ カンパニー |
| (86) (22) 出願日 | 平成9年11月7日 (1997. 11. 7) | | アメリカ合衆国 メイン 04092 ウェス トブルック カンバーランド ストリート 89 |
| (86) 翻訳文提出日 | 平成11年5月10日 (1999. 5. 10) | (72) 発明者 | ガブラッド, リサ エー |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US 97/20476 | | アメリカ合衆国 メイン 04074 スカボ ロー ジョス ヒル ロード 6 |
| (87) 国際公開番号 | WO 98/20201 | (72) 発明者 | メイシア, スティーブン エル |
| (87) 国際公開日 | 平成10年5月14日 (1998. 5. 14) | | アメリカ合衆国 メイン 04092 ウェス トブルック イースト ブリッジ ストリ ート 114 |
| (31) 優先権主張番号 | 08/745, 561 | (74) 代理人 | 弁護士 志賀 正武 (外1名) |
| (32) 優先日 | 平成8年11月8日 (1996. 11. 8) | | 最終頁に続く |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | |

(54) 【発明の名称】 コーティング済み印刷用紙およびその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、全顔料の重量のうち少なくとも80%が沈殿炭酸カルシウム (PCC) とされ、少なくとも5%が中空球形プラスチック顔料とされたコーティング成分の層がコーティングされた新規な高い光沢を有する印刷用紙を提供する。好ましくは、コーティング成分にはさらに二酸化チタンが含まれる。さらに、新規な印刷用紙の製造方法を提供する。

【特許請求の範囲】

1. 全顔料の重量のうち少なくとも80%が沈殿炭酸カルシウムとされ、かつ少なくとも5%が中空球形プラスチック顔料とされたコーティング成分である頂部層で少なくとも一面がコーティングされた紙基体を備えていることを特徴とする改良された印刷特性を有する光沢印刷用紙。
2. 前記コーティング成分は、全顔料の重量のうち80～92%の沈殿炭酸カルシウムと、6～12%の中空球形プラスチック顔料とを含有していることを特徴とする請求項1記載の光沢印刷用紙。
3. 前記コーティング成分は、さらに、他の天然あるいは合成の非粘土顔料を複数含有していることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の光沢印刷用紙。
4. 前記他の天然あるいは合成の非粘土顔料のうち少なくとも一つは、二酸化チタンとされていることを特徴とする請求項3記載の光沢印刷用紙。
5. 前記コーティング成分は、全顔料の重量のうち80～84%の沈殿炭酸カルシウムと、6～12%の中空球形プラスチック顔料と、9～12%の二酸化チタンとを含有していることを特徴とする請求項4記載の光沢印刷用紙。
6. 前記コーティング成分は、全顔料の重量のうち85～92%の沈殿炭酸カルシウムと、8～12%の中空球形プラスチック顔料と、6%以下の二酸化チタンとを含有していることを特徴とする請求項4記載の光沢印刷用紙。
7. 前記コーティング成分の前記層の乾燥コーティング重量は、6～11lb/3300ft²とされていることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の光沢印刷用紙。
8. 前記中空球形プラスチック顔料は、約1.0μmの平均直径とされ、かつ約55%の空隙率を有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の光沢印刷用紙。
9. 前記中空球形プラスチック顔料は、アクリルスチレン共重合体で構成されていることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の光沢印刷用紙。
10. 前記沈殿炭酸カルシウムは、粒子の大きさの中央値が約0.6μm、表

面積が約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ とされていることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の光沢印刷用紙。

11. 前記沈殿炭酸カルシウムは、アスペクト比が $2:1\sim 3:1$ とされていることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の光沢印刷用紙。

12. 全顔料の重量のうち少なくとも80%が沈殿炭酸カルシウムとされ、少なくとも5%が中空球形プラスチック顔料とされ、かつ6%以下が粘土とされたコーティング成分である頂部層で少なくとも一面がコーティングされた紙基体を備えていることを特徴とする改良された印刷特性を有する光沢印刷用紙。

13. 前記コーティング成分は、全顔料の重量のうち80～92%の沈殿炭酸カルシウムと、6～12%の中空球形プラスチック顔料とを含有していることを特徴とする請求項12記載の光沢印刷用紙。

14. 前記コーティング成分は、さらに、他の天然あるいは合成の非粘土顔料を複数含有していることを特徴とする請求項12または請求項13に記載の光沢印刷用紙。

15. 前記他の天然あるいは合成の非粘土顔料のうち少なくとも一つは、二酸化チタンとされていることを特徴とする請求項14記載の光沢印刷用紙。

16. 前記コーティング成分の前記層の乾燥コーティング重量は、 $6\sim 11\text{ lb}/3300\text{ ft}^2$ とされていることを特徴とする請求項12または請求項13に記載の光沢印刷用紙。

17. 前記中空球形プラスチック顔料は、約 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の平均直径とされ、かつ約55%の空隙率を有することを特徴とする請求項12または請求項13に記載の光沢印刷用紙。

18. 前記中空球形プラスチック顔料は、アクリルスチレン共重合体で構成されていることを特徴とする請求項12または請求項13に記載の光沢印刷用紙。

19. 前記沈殿炭酸カルシウムは、粒子の大きさの中央値が約 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 、表面積が約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ とされていることを特徴とする請求項12または請求項13に記載の光沢印刷用紙。

20. 前記沈殿炭酸カルシウムは、アスペクト比が $2:1\sim 3:1$ とされてい

ることを特徴とする請求項12または請求項13に記載の光沢印刷用紙。

21. 改良された印刷特性を有する光沢印刷用紙の製造方法であって、

a. 全顔料の重量のうち少なくとも80%の沈殿炭酸カルシウムと、少なくとも5%の中空球形プラスチック顔料とを含有するコーティング成分の頂部層を紙基体の少なくとも一つの表面上に形成するステップと、

b. コーティングされた前記基体を乾燥させるステップと、

c. 乾燥されたコーティング済み基体をカレンダーにかけるステップと、
を有することを特徴とする光沢印刷用紙の製造方法。

22. 前記コーティング成分は、全顔料の重量のうち80～92%の沈殿炭酸

カルシウムと、6～12%の中空球形プラスチック顔料とを含有していることを特徴とする請求項21記載の光沢印刷用紙の製造方法。

23. 前記コーティング成分は、さらに、他の天然あるいは合成の非粘土顔料を複数含有していることを特徴とする請求項21または請求項22に記載の光沢印刷用紙の製造方法。

24. 前記他の天然あるいは合成の非粘土顔料のうち少なくとも一つは、二酸化チタンとされていることを特徴とする請求項23記載の光沢印刷用紙の製造方法。

25. 前記コーティング成分は、全顔料の重量のうち80～84%の沈殿炭酸カルシウムと、6～12%の中空球形プラスチック顔料と、9～12%の二酸化チタンとを含有していることを特徴とする請求項24記載の光沢印刷用紙の製造方法。

26. 前記コーティング成分は、全顔料の重量のうち85～92%の沈殿炭酸カルシウムと、8～12%の中空球形プラスチック顔料と、6%以下の二酸化チタンとを含有していることを特徴とする請求項24記載の光沢印刷用紙の製造方法。

27. 改良された印刷特性を有する光沢印刷用紙の製造方法であって、

a. 全顔料の重量のうち少なくとも80%の沈殿炭酸カルシウムと、少なくとも5%の中空球形プラスチック顔料と、6%以下の粘土とを含有するコーティン

グ成分の頂部層を紙基体の少なくとも一つの表面上に形成するステップと、
b. コーティングされた前記基体を乾燥させるステップと、
c. 乾燥されたコーティング済み基体をカレンダーにかけるステップと、
を有することを特徴とする光沢印刷用紙の製造方法。

28. 前記コーティング成分は、全顔料の重量のうち80～92%の沈殿炭酸カルシウムと、6～12%の中空球形プラスチック顔料とを含有していることを特徴とする請求項27記載の光沢印刷用紙の製造方法。

29. 前記コーティング成分は、さらに、他の天然あるいは合成の非粘土顔料を複数含有していることを特徴とする請求項27または請求項28に記載の光沢印刷用紙の製造方法。

30. 前記他の天然あるいは合成の非粘土顔料のうち少なくとも一つは、二酸化チタンとされていることを特徴とする請求項29記載の光沢印刷用紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

コーティング済み印刷用紙およびその製造方法

技術分野

本発明は、高い輝度を有し、高い光沢を有する新規な印刷用紙のコーティング成分、及び、高い光沢を有する印刷用紙を製造する新規な方法に関する。

本発明の背景

当該技術分野において、印刷用紙のコーティング成分の輝度を増加させるために、自然に存する地の (natural ground) 炭酸カルシウム及び沈殿炭酸カルシウムを使用することは周知とされている。ヨーロッパでは、コーティング成分として、比較的高レベルの炭酸カルシウムが日常的に使用されている。しかし、高レベルの炭酸カルシウムは、インクのこすれ (ink rub off)、シートへのマーキング (sheet marking)、テールピッキング (tail picking) 等の種々の印刷上の問題を招く可能性がある。これらの問題を最小化するために、たいてい、80重量%あるいはそれ以下のものがコーティング成分として使用される。上記各印刷上の問題を減少させるために、地の炭酸カルシウムに比べて研磨性が少ないことから、沈殿炭酸カルシウムもまた使用される。さらに、高レベルの炭酸カルシウムを含有するコーティングは、概して、つや消しのある軽量コーティング済み用紙または輪転グラビア用紙に限定されてしまう。アメリカ合衆国では、粘土コーティング剤とともに使用するサイズプレス法 (size press solutions) が定式化されており、高レベルの炭酸カルシウムを含有するコーティング剤と共に使用した場合には印刷上の問題を一層悪化させる傾向にある。

紙の光沢、印刷の光沢、不透明度、円滑性等の幅広い種々の紙の特性を改善するのに有用なものとして、中空球形プラスチック顔料が製造業者の間で奨励されている。これら顔料は、重量が減少させられたコーティング剤のかさを増加させるために使用することもできる。高レベルの炭酸カルシウムと共に中空球形プラスチック顔料を使用することは知られていない。

本発明の目的は、印刷上の問題を最小化するとともに、高い輝度および高い光沢を有する印刷用紙を提供することである。

本発明の他の目的は、高い光沢を有する印刷用紙を製造する方法を提供することである。

本発明の要旨

本発明は、全顔料の重量のうち少なくとも80%が沈殿炭酸カルシウムとされ、少なくとも5%が中空球形プラスチック顔料とされたコーティング成分の層が少なくとも一つの表面上にコーティングされた紙基体を備えた光沢印刷用紙を提供する。好ましくは、コーティング成分は、80~92%の沈殿炭酸カルシウムと、6~12%の中空球形プラスチック顔料とを含有している。さらに本発明は、コーティング成分の層が二酸化チタン顔料を含有する光沢印刷用紙を提供する。さらに本発明は、コーティング成分の層が6%よりも少ない粘土顔料を含有する光沢印刷用紙を提供する。好ましくは、コーティング成分の乾燥コーティング重量は8、9~16、3 g/m² (6~11 lb/3300ft²)とされ、中空球形プラスチック顔料は約1、0 μmの平均直径および55%の空隙率を有するアクリルスチレン (acrylic styrene) 共重合体で構成されており、沈殿炭酸カルシウムは、粒子の大きさの中央値 (median) が約0、6 μm、表面積が約10 m²/g、アスペクト比が2:1~3:1とされている。

さらに、本発明は、少なくとも80%の沈殿炭酸カルシウムと少なくとも5%の中空球形プラスチック顔料とを含有するコーティング成分の層を紙基体の少なくとも一つの表面上に形成するステップと、コーティングされた基体を乾燥させるステップと、乾燥されたコーティング済み基体をカレンダーにかけるステップとを有する、光沢印刷用紙を製造する方法を提供する。この方法は、上述した他のコーティング成分と組み合わせることもできる。

本発明の他の目的および有利点は、以下の本発明の好ましい実施形態に関する詳細な説明により、当業者に対して明らかとされる。

本発明の好ましい実施形態の説明

本発明の光沢印刷用紙は、全顔料の重量のうち少なくとも80%が沈殿炭酸カルシウム (以下「PCC」という。) とされ、少なくとも5%が中空球形プラスチック顔料とされたコーティング成分で、紙基体をコーティングすることにより

製造される。

本発明により、少なくとも80%のPCCと少なくとも5%の中空プラスチック顔料とを組み合わせることは、優れた品質特性と実質的に改良された印刷特性とを有する印刷用紙を思いがけず製造するものである。この組み合わせは、改良されたコーティングインクの相互作用、インキの吸収、噴水溶液吸収（fountain solution absorption）、並びに、高い光沢および高い輝度を有するとともに円滑で均一な表面を提供するものである。結果として印刷された画像は、高いインキ光沢、高いインキ均一性、および低いマイクログロス（microgloss）を有するものとなる。本発明による印刷用紙はさらに、優れたブリスタ抵抗（blister resistance）を示すものである。改良された紙の使用特性および印刷特性は、テールピッキング、マーキング及びこすれが実質的に消滅したことより実証される。

本発明のコーティング成分は、少なくとも80重量%のPCCと、少なくとも5重量%の中空球形プラスチック顔料とを含有している。適切なPCCの例としては、Specialty Minerals社により製造されたAlbaglos LとAlbaglos Sとがある。PCCは好ましくは、粒子の大きさの中央値が約0.6 μm とされているとともに、表面積が約10 m^2/g とされている。最も好ましくはPCCはアスペクト比が2:1~3:1とされている。

適切な中空球形プラスチック顔料としては、Rohm & Haas CompanyによるRopaque HP-1055, OP-96及びHP-91が入手可能とされている。中空球形プラスチック顔料は、好ましくは、平均粒径が約1.0 μm とされているとともに、空隙率が約55%とされている。最も好ましくは、中空球形プラスチック顔料は、アクリルスチレン共重合体で構成されている。

本発明のコーティング成分は、さらに、6重量%よりも小さい粘土を含有することができる。コーティング成分として粘土を使用すれば、輝度が減少させられる一方で他の特性を改善させられるということは、当業者であれば知っているだろう。対照的に、本発明において粘土を追加することは、紙の光沢および他の最

終製品の特性をも思いがけず減少させるのである。所望の最終製品特性は、コー

ティング組成に使用される粘土の量により決定される。適切な粘土の例としては、ECCT社により入手可能とされたAstra-Plus、Engelhard Corporationにより入手可能とされたAnsilex 93等がある。

さらに好ましくは、本発明のコーティング成分は、天然または合成の非粘土顔料を単独または混合物として含有している。適切な顔料の例としては、アナターゼ (anatase) またはルチル (rutile) 状の、二酸化チタン、水酸化アルミ、緋子白、シリカ、有機顔料等がある。これらの顔料は例示として挙げたものであり、本発明に使用される顔料はこれらに限定されないことは理解されるところである。最も好ましくは、非粘土顔料は二酸化チタンとされる。アナターゼ状二酸化チタンの適切な例としては、SCM Chemicals社により入手可能とされたTiona-A2000がある。

好ましいコーティング成分としては、全顔料の重量のうち80～92%がPCCとされ、6～12%が中空球形プラスチック顔料とされる。高い不透明度が要求される製品に対して最も好ましいコーティング成分は、全顔料の重量のうち80～84%がPCC、6～12%が中空球形プラスチック顔料、9～12%が二酸化チタンとされる。最も好ましいコーティング成分は、最終製品の品質と製造コストをバランスさせると、全顔料の重量のうち85～92%がPCC、8～12%が中空球形プラスチック顔料、6%以下が二酸化チタンとされる。

本発明のコーティング成分は、変更を施さなくてもシート及びウェブの各印刷グレードに対して適している。概して、ウェブ印刷等においては速度が異なりまた高温であるため、各ウェブグレードに対してコーティング成分に変更を施さなければならないことは当業者において既知である。ウェブ印刷用紙は、乾燥時における水膨れ (blistering) を減少させるために、比較的低い湿分および比較的多孔性とされた複数のコーティング層を有する傾向にある。

さらに、本発明のコーティング成分は、総ての紙コーティングに要求されるバインダ組織 (binder system) を有している。澱粉を含有するバインダ組織は輝度を減少させることは当業者において既知である。最小量の澱粉を含有するラテックス (latex) バインダ組織を使用することが好ましい。本発明で使用するこ

できるラテックスバインダとしては、アクリル樹脂、ブタジエンスチレン、スチレンアクリル酸塩 (styrene-acrylate)、ウレタン、アクリロニトリル、複数のカルボン酸塩ラテックス (carboxylated latices) 等がある。これらのバインダは例示として挙げられたものであり、本発明に使用されるバインダはこれらに限定されるものではない。好ましくは、ブタジエンスチレンとスチレンアクリル酸塩の二種のラテックスを混合したものが本発明では用いられている。

コーティング剤の組成として、染料、蛍光増白剤、分散剤、シックナー、滑剤、pH制御剤等の種々の添加剤を含有させ得ることは当業者において既知である。コーティング添加剤の使用は最終製品の性質により決定される。本発明は、上記した各添加剤に限定されるものではないことは理解されるところである。

本発明の紙基材は、何らかの製紙繊維を用いた従来の製紙技術により得られるものである。好ましくは、紙基材は上質紙とされる。最終製品の性質および生産性のファクタにより、使用される製紙繊維の特定の混合が決定されるということは当業者であれば理解されるところである。さらに好ましくは、基材は澱粉プレコート剤で塗られる。

本発明のコーティング成分は、種々のコーティング技術に応用することができる。コーティングの適用例としては、カーブ状ブレード、斜面上ブレード、ロッド、ショートドウェル (short dwell)、カーテンコーティング、エアナイフ等がある。本発明はこれらの技術に限定されないことは当業者において既知である。さらに、採用されるコーティング技術に応じて、本発明のコーティング成分のレオロジーに関する変更が必要であることは当業者において既知である。

本発明のコーティング成分を塗布する最も好ましい方法は、カーブ状ブレード式コーティング装置を用いて行われ、乾燥コーティング剤重量が片側当たり $8.9 \sim 16.3 \text{ g/m}^2$ ($6 \sim 11 \text{ lb/3300ft}^2$) とされる。ただし本発明は、片側のみがコーティングされた紙製品だけでなく、片側あるいは両側を二重コーティングされた紙製品をも包含するものである。レオロジーおよび塗布されたコーティング剤重量が所望の最終製品特性に応じて変化させられることは当業者において既知である。さらに、コーティング作業は、製紙工程に組み込まれて連続的に行うことができる。

本発明は、乾燥後のコーティング済み紙にカレンダーをかける最終ステップを含むものである。本発明の紙にカレンダーをかける方法は制限されるものではない。独立型のカレンダーまたはスーパーカレンダーにより別個のステップとしてカレンダーをかけることができ、また、製紙工程および／またはコーティング作業に組み込まれて連続的にカレンダーをかけることができる。

以下の実施例は本発明を示すものであり、また当業者が本発明を理解できるようにしたものである。本発明は以下の実施例に限定されないことは理解されるところである。特に言及しない限り、百分率は重量パーセントを意味する。

表1には、本発明と比較例について、組成および最終製品の性質が示されている。1～5は本発明を示している。C1～C3は比較例を示している。総てのコーティング成分は、実験室サイズのかまでバッチ式により混合され、58～60%の最終コーティング固形物とされる。各コーティングごとに、71.0 g/m² (48 lb/3300ft²) の基本重量を有してボディストック状 (bodystock) に一側面上にコーティングされた。最終コーティング剤重量は約14.8 g/m² (10 lb/3300ft²) とされた。コーティングされかつ乾燥された試料は、実験室のカレンダー内で、一つのニップ (nip) を介して高温高压でカレンダーされた。試料を50%の一定湿度で24時間整えた後に、各測定が行われた。

表 1

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | C 1 | C 2 | C 3 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 組成: | | | | | | | | |
| PCC | 81 | 88 | 86 | 88 | 90 | 100 | 96.5 | 0 |
| 中空球形ガラス 顔料 | 8 | 6 | 8 | 8 | 6 | 0 | 3.5 | 0 |
| TiO ₂ | 11 | 6 | 6 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 粘土 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 | 75 |
| 地の炭酸カルシウム | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 25 |
| | | | | | | | | |
| 性質: | | | | | | | | |
| 輝度 | 92.8 | 94.0 | 93.8 | 92.0 | 91.3 | 93.5 | 94.4 | 86.3 |
| 75° 紙光沢 | 80.7 | 76.0 | 81.0 | 81.0 | 73.1 | 50.0 | 50.0 | 81.1 |
| 20° 紙光沢 | 66.0 | 69.0 | 68.5 | 73.0 | 57.3 | 30.4 | 28.0 | 60.5 |
| マイクロロス | 273 | 272 | 270 | 320 | 400 | 189 | 230 | 505 |

マイクログロス、グロス中における点と点の間の変動の計測であり、画像品質に関連する。Tobias Mottle Tester社の1.5mmマイクログロスヘッドを用いて測定された。値が小さいほど、表面の光沢がより均一であることを意味する。

本実施例により示された本発明の実施形態は、高い輝度、高い紙光沢、高いインク光沢および低いマイクログロスとされた所望の最終製品特性の釣り合いをとっている。

本発明の好ましい形態について実施例を用いて説明したが、当業者であれば変形を加え得ることは明らかである。本発明は上記各実施形態には限定されず、本発明の思想を逸脱しない限りにおいて改良を施すことができる。

【手続補正書】

【提出日】平成11年5月11日（1999. 5. 11）

【補正内容】

特許請求の範囲

1. 全顔料の重量のうち少なくとも80%が沈殿炭酸カルシウムとされ、かつ少なくとも5%が中空球形プラスチック顔料とされたコーティング成分である頂部層で少なくとも一面がコーティングされた紙基体を備えていることを特徴とする改良された印刷特性を有する光沢印刷用紙。

2. 改良された印刷特性を有する光沢印刷用紙の製造方法であって、

- a. 全顔料の重量のうち少なくとも80%の沈殿炭酸カルシウムと、少なくとも5%の中空球形プラスチック顔料とを含有するコーティング成分の頂部層を紙基体の少なくとも一つの表面上に形成するステップと、
 - b. コーティングされた前記基体を乾燥させるステップと、
 - c. 乾燥されたコーティング済み基体をカレンダーにかけるステップと、
- を有することを特徴とする光沢印刷用紙の製造方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 App. No.
PCT/US 97/20476

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 021H19/38 021H19/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 021H

Documentation searched other than the minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|--|
| Y | DE 24 53 910 A (RHONE PROGIL) 28 May 1975 see page 3, paragraph 4 - page 4, paragraph 4; claims; example 13 ----- | 1, 2, 7, 12, 13, 16, 21, 22, 27, 28 |
| Y | US 3 931 061 A (KOHNE JR HARRY F ET AL) 6 January 1976 see the whole document ----- | 1, 2, 7, 12, 13, 16, 21, 22, 27, 28 |
| A, P | US 5 677 043 A (HULTMAN JACK D ET AL) 14 October 1997 ----- | |
| A | FR 2 009 372 A (DOW CHEMICAL CO) 6 February 1970 ----- | |

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not
concerned to be of particular relevance
"C" earlier document but published on or after the International
Filing date
"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or
in which is cited the prior art state of the art
"O" document relating to oral disclosure, e.g., exhibition or
other means
"P" document published prior to the International Filing date but
later than the priority date claimed

- "1" after document published after the international filing date
or priority date and not in conflict with the application but
called to underline the priority of the underlying invention
"2" document of particular relevance (the claimed invention
cannot be classified novel or cannot be considered to
involve an inventive step when the document is taken into
account)
"3" document of particular relevance (the claimed invention
cannot be considered to involve an inventive step when the
document is combined with one or more other prior art
documents, such combination being known to a person skilled
in the art)
"4" document one of the state of the art

Date of the actual completion of the international search

3 March 1998

Date of mailing of the international search report

11/03/1998

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.O. Box 5916 Posenitz
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340 2040, Tr. 31 661 ext. nl
Fax (+31-70) 340 0016

Authorized officer

Songy, O

Form PCT/ISA/210 (issued also July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. appl. No.
PCT/US 97/20476

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with italics where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| A | US 4 264 742 A (GOLDEN RONALD ET AL) 28 April 1981 | |
| A | WO 94 04603 A (DOW CHEMICAL CO.; LEE DOLK (US); MULDER MICHAEL R (US); NICHOLSON) 3 March 1994 | |

Form PCT/ISA 210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

No. of Application No
PCT/US 97/20476

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|--|--|
| DE 2453910 A | 28-05-75 | FR 2271333 A FR 2262717 A FR 2286916 A AT 347237 B BE 822238 A BR 7409577 A CH 592777 A DK 592874 A, B, GB 1463340 A JP 50080328 A JP 57002840 B NL 7414875 A SE 7414266 A US 4010307 A | 12-12-75 26-09-75 30-04-76 11-12-78 14-05-75 25-05-76 15-11-77 14-07-75 02-02-77 30-06-75 19-01-82 20-05-75 16-05-75 01-03-77 |
| US 3931061 A | 05-01-76 | NONE | |
| US 5677043 A | 14-10-97 | AU 1581897 A WO 9728006 A | 22-08-97 07-08-97 |
| FR 2009372 A | 06-02-70 | BE 733548 A DE 1925853 A GB 1229503 A NL 6908016 A, B, SE 362912 B US 3853579 A US 3779800 A | 24-11-69 04-12-69 21-04-71 01-12-69 27-12-73 10-12-74 18-12-73 |
| US 4264742 A | 28-04-81 | CA 1140759 A | 08-02-83 |
| WO 9404603 A | 03-03-94 | CA 2146035 A AU 666332 B AU 2506692 A BR 9207160 A DE 69219904 D DE 69219904 T EP 0656033 A FI 950733 A JP 8500521 T US 5521253 A | 03-03-94 08-02-96 15-03-94 31-10-95 26-06-97 11-12-97 07-06-95 17-02-95 23-01-96 28-05-96 |

Form PCT/ISA210 (patent family member) (July 1999)

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 ワエッカー, トーマス エー
アメリカ合衆国 メイン 04107 ケイブ
エリザベス ウェインライト 7

(72)発明者 ヤデタ, バハリュウ
アメリカ合衆国 メイン 04074 スカボ
ロー ウィンザー バインズ ドライブ
28